

为了快速挥去提取后的石油醚,宜采用 30 ~ 60 沸程的石油醚。

皂化法的最低检出浓度为 0.5 % (以脂肪计)。在实际使用时,必须作阴性对照和阳性对照。严格控制碱的浓度和皂化时间,皂化时为了溶液温度均衡,可以适时摇动三角瓶。皂化完毕后,趁热加入沸腾的蒸馏水后,应尽快观察结果。特别是饼干试样,含有动物油脂,温度降低后易发生凝固现象。我们采用该法对北京市场上销售的饼干、大米和食用油进行了监测,结果见另文。

荧光法的适用范围有限,因为液体石蜡类矿物油无荧光。但其灵敏度较皂化法高。制备阳性试样所加矿物油应为有荧光的机油类,而不能用液体石

蜡类矿物油。

为保证检测结果的准确可靠,对同一试样应采用两种方法进行比对实验。

参考文献:

- [1] 王叔淳主编. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,1994.
- [2] 王肇慈编著. 粮油食品卫生检测[M]. 北京:中国食品出版社,1989.
- [3] GB/T 5009 - 1996. 食品卫生检验方法(理化部分)[S].
- [4] 唐文理,等编著. 常见食品中有害物质和掺假的快速检验[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1991.

中图分类号:R15;TE626 文献标识码:B 文章编号:1004 - 8456(2001)02 - 0022 - 02

西瓜子中矿物油定性测定及结果分析

沈向红 吴平谷 俞 莎 于 村 陆德胜 刘翠英
(浙江省疾病预防控制中心,浙江 杭州 310009)

矿物油系石油提炼过程中的烃类混合物,具有润滑、抛光、消泡、抑菌等作用,它不被肠道吸收。1998 年浙江省曾发生因食用含有矿物油的饼干引起的数百人食物中毒事件。^[1]2000 年 12 月,我们首次从金华市卫生防疫站查封的西瓜子中检出矿物油,为了解瓜子中使用矿物油的情况,我中心对杭州等地采集的瓜子及送检的瓜子提取物进行了矿物油检测,并对 GB/T 5009.37 - 1996 中 4.10.2^[2]方法作了部分改动,降低了假阳性,同时进行气质联用仪的测定,提高了准确率。

1 材料与方法

1.1 材料

试样 市售瓜子 45 份;瓜子抛光膏、食品包装石蜡、瓜子抛光伴侣各 1 份,甘油 2 份,均由各级卫生监督部门采集。

试剂 石油醚(30 ~ 60 沸程)、95 %乙醇、氢氧化钾、正己烷、液体石蜡均为分析纯。

1.2 仪器 惠普 HP6890GC/5973MS 气质联用仪、HP - 5MS 交联弹性毛细管石英柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

1.3 方法

化学法定性 取试样 1 000 g 左右用石油醚浸提油脂,水浴挥干石油醚后,吸取 1 mL 试样于 50 mL 比色管中,加 3:2 氢氧化钾 2 mL,加 15 ~ 20 mL 95 %乙醇,上加小漏斗,水浴回流 5 ~ 7 min,立即加入热水,观察判断。(A)加入热水后发生浑浊且表面有油花判为阳性。(B)加入热水后发生浑浊,但未见油花,将试管剧烈振摇观察泡沫消失速度;1)若消失很快,再将其加热数分钟看有无油花,若有为阳性,若无则判为可疑,用质谱进一步定性。2)若泡沫消失缓慢且无油花,可判为阴性。(C)透明清亮者判为阴性。

气质分析定性

色谱条件 载气 He,流速 0.9 mL/min,柱温 100 (保持 3 min),10 /min 升温到 280 (保持 10 min),进样口温度:290 ,分流进样,进样量 1.0 μL,分流比 50:1。

质谱条件 离子流温度 230 ,EI 电子能量 70 eV,扫描方式 5 can,质量范围 50 ~ 600 cmu。

方法 吸取油样 0.1 μL,加正己烷溶解,取 1.0 mL 进样分析。判定:按照总离子图,以棒图图库检索,似碳氢化合物(直链烷烃、支链烷烃、环状烷烃)形式存在为阳性,同时以白油作阳性对照。

2 结果

2.1 试样及提取物感官检验 含有矿物油的瓜子表面光滑明亮,手摸干燥,声音脆响。不含矿物油的瓜子表面暗淡无光,不滑,声音沉闷;石油醚提取物有的呈蜡状固体,色灰白,有的呈淡黄色液体,无味。

2.2 50 份试样矿物油检验结果见表 1。表 1 显示瓜子抛光膏、炒瓜子用的“甘油”均含有矿物油,食品包装石蜡也呈阳性。

表 1 矿物油定性检测结果 份						
试样数		化学法		质谱法		
		阳性数	阴性数	阳性数	阴性数	
瓜子	45	34	11	34	11	
甘油	2	2	0	2	0	
抛光膏	1	1	0	1	0	
包装石蜡	1	1	0	1	0	
抛光伴侣	1	0	1	0	1	
合计	50	38	12	38	12	

2.3 气—质联用仪分析结果 总离子流色谱图显示本次测定的矿物油约有 20 多种,由棒图显示质谱的主要碎片有 (m/z) 57、71、85、99、113、127、155、183、197、211、225、239、253、267、281、295 等,这些碎片之间相差“ - CH₂ - ”基团分子量,同时再与标准图谱对照判定这些为烷烃结构。其中一部分是直链烷烃,也有部分是支链烷烃。经液相色谱测定矿物油阳性的石油醚提取物中无脂肪酸。

2.4 含矿物油瓜子在不同地区的分布 被检瓜子采自我省 7 个地区,产地分布浙江、上海、江苏、安徽、甘肃 5 省 14 个地区。含矿物油的瓜子在以上 5 省 14 地区都有检出。由此说明瓜子中添加矿物油的现象比较普遍,并且涉及到合资企业、知名企业生产的产品。

3 讨论

3.1 GB/T 5009.37 - 1996 方法测定矿物油,时常因出现皂化不完全而产生假阳性,造成判断错误且该方法大批试样检测时操作麻烦。为此我们对方法作了些改动,加大了氢氧化钾的用量,由 1 mL 增加

到 2 mL,并且适当延长皂化时间,将反应在试管中进行,便于观察和批量试样的测定,简化了操作。在结果判断时增加振摇观察泡沫消失速度。因为矿物油具有消泡作用,含有矿物油的试管其泡沫消失快,矿物油阴性的试管其泡沫致密且维持时间长。这对于只有浑浊无油花的试管增加了一项判定依据,明显减少了假阳性。本次测定结果与气—质分析结果完全一致。

3.2 矿物油系泛指除动植物油之外的石油烃类产品,如柴油、润滑油、石蜡、白油等。液体石蜡是作为被膜剂在食品中使用。GB 2760 - 1996《食品添加剂使用卫生标准》中规定液体石蜡用于面包脱膜、发酵工艺用、软糖及鸡蛋保鲜。瓜子中使用矿物油进行抛光,随意扩大食品添加剂的使用范围,明显是违法行为。在本次事件中发现有 2 份试样是一些不法人员将矿物油作为甘油销售,使企业在瓜子中误为甘油使用造成矿物油定性试验阳性,这种现象应引起有关部门的重视。

3.3 本次监测中发现有的瓜子中还检出固体石蜡,其石油醚浸提物呈灰白色蜡样固状物。瓜子抛光膏中含有石蜡,食品包装石蜡就是固体石蜡,这些都被添加到瓜子中。石蜡也是被膜剂,在 GB 2760 - 1996《食品添加剂使用卫生标准》中规定用于胶姆糖基础剂,故瓜子中石蜡是禁用的。此外石蜡不被人体吸收,长期食用会导致消化功能障碍,危害身体健康。

3.4 从 1998 年饼干喷涂油引起食物中毒以来,相继出现了“毒”米、“毒”瓜子事件,说明应加强对食品添加剂使用情况的监督检查力度,并通过舆论加强国家《食品添加剂使用卫生标准》等标准的宣传教育,使公众了解相关国家标准,防止出现类似事件。

参考文献:

[1] 陈卫东等. 一起非法生产“饼干喷涂油”引起食物中毒的调查报告[J]. 中国食品卫生杂志,1999,11(1):28.

[2] GB/T 5009 - 1996 食品卫生检验方法(理化检验部分)[S].

中图分类号:R15;TE626 文献标识码:B 文章编号:1004 - 8456(2001)02 - 0023 - 02